

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-995

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月5日

H 05 B 33/14
C 09 K 11/56

CPC

7254-3K
7215-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 薄膜発光層材料

⑯ 特 願 昭61-141473

⑰ 出 願 昭61(1986)6月19日

⑱ 発 明 者 高 橋 小 弥 太 神奈川県相模原市相模大野7-37-17
⑱ 発 明 者 大 貫 由 紀 夫 東京都町田市中町3-18-6
⑱ 発 明 者 近 藤 昭 夫 神奈川県厚木市岡田1775
⑰ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社 山口県新南陽市大字富田4560番地

明細書

1. 発明の名称

薄膜発光層材料

2. 特許請求の範囲

(1) 薄膜EL素子に於て該薄膜発光層が、母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素をドーブしたHgS、CaS、SrS、BaSの中から選ばれる少なくとも一つとZnSとの複合体を母材とする薄膜層から成ることを特徴とする新規薄膜EL素子。

(2) 薄膜EL素子に於て該薄膜発光層を形成する、HgS、CaS、SrS、BaSの中から選ばれる少なくとも一つとZnSとの複合体から成る母材において、これに含まれるZn元素の混合割合が0.5モル%~99.5モル%である特許請求の範囲第1項に記載された薄膜EL素子。

(3) 母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素の化合物とHgS、CaS、SrS、BaSの中から選ばれる少なくとも一つ及びZnSとを用いて蒸着法あるいはスパッタリング法により、薄

膜発光層を調製することを特徴とする薄膜EL素子の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の属する技術分野〕

本発明は交流電界の印加によってEL (Electroluminescence)発光を呈する薄膜EL素子に関し、特に該薄膜発光層が母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素をドーブした、HgS、CaS、SrS、BaSの中から選ばれる少なくとも一つとZnSとの複合体を母材とする薄膜層から成ることを特徴とする新規薄膜EL素子に関する。さらには、母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素の化合物とHgS、CaS、SrS、BaSの中から選ばれる少なくとも一つ及びZnSとを用いて蒸着法あるいはスパッタリング法により、薄膜発光層を調製することを特徴とする薄膜EL素子の製造法に関する。

〔発明の技術的背景〕

従来、交流で駆動する薄膜EL素子の絶縁耐圧、発光効率及び動作の安定性を高めるために、Mnを

ドーブしたZnSやZnSe等の発光層を Al_2O_3 、 Y_2O_3 あるいは Tl_2O_3 等の誘電体薄膜で挟んだ型の二重絶縁構造EL素子が開発され、発光諸特性などが研究されている。特にMnをドーブしたZnSを発光層とする薄膜EL素子に関しては良く研究されているが、近年、ELパネルの多色化を目的としてZnSのみならずCaS、SrS等を母材とする薄膜EL素子が注目されてきている。例えばEuをドーブしたCaSを発光層として用いた薄膜EL素子は赤色に、又CeをドーブしたSrSを発光層として用いた薄膜EL素子は緑青色に発光する。しかしながら、これらの系は母材の吸湿性がZnSに比べて顕著であり、加水分解しやすいという性質を有する。このような性質は、これらの系を母材として用いた発光層の欠陥密度を高め、その結果素子の発光輝度や耐久性を低下させる原因となる。又、ZnSに比べてCaSやSrS等は緑色あるいは青色発光のドーバントであるCeが母材中に容易に挿入され、高輝度発光する発光層を与える。これに対してZnSは母材として十分な安定性を有するが、Ce

等の一部のドーバントはこの母材中に挿入されにくいという欠点を有する。そこでこれらの母材の弱点を補い、ドーバントを容易にドーピングでき、且つ耐湿性、耐熱性に優れた母材が望まれている。

II-VI族化合物の中でCaSやSrS等の $\text{II}_a\text{-VI}_b$ 族化合物の結晶型は食塩型構造であり、ZnS、ZnSe等の $\text{II}_b\text{-VI}_b$ 族化合物の結晶型はウルツ鉱型あるいは閃亜鉛鉱型構造である。同じ結晶型の異なる化合物は比較的容易に固溶し、混晶を形成することは知られている。しかしながら結晶型の異なる化合物の混合焼結体を薄膜形成材料として用い、例えば蒸着やスパッタリング法によって基板上に薄膜を形成する場合、生成した薄膜の結晶性や結晶構造についてはほとんど報告されていない。

$\text{II}_a\text{-VI}_b$ 族化合物及び $\text{II}_b\text{-VI}_b$ 族化合物の両者共まったく異なる結晶型を有するが、例えばドーバントを含むSrSとZnSとの混合体を薄膜型製用材料としてもちい、蒸着法あるいはスパッタリング法によって調製した薄膜発光層の母材にはSrS及びZnSの両者が有する母材としての特徴を

合せ持った特性を示す可能性を有する。そこで母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素の化合物と HgS 、 CaS 、 SrS 、 BaS の中から選ばれる少なくとも一つ及びZnSとを蒸着あるいはスパッタリング用材料として用い、二重絶縁構造の薄膜EL素子を作成し、素子の発光特性を調べた結果、これらの素子が良好なEL特性を発揮することを見出し本発明を完成した。

【発明の目的】

本発明の目的は薄膜EL素子において該薄膜発光層が、母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素の化合物と HgS 、 CaS 、 SrS 、 BaS の中から選ばれる少なくとも一つ及びZnSとの複合体を母材とする薄膜層からなることを特徴とする新規薄膜EL素子及びその製造法を提供することにある。

【発明の概要】

本発明は薄膜EL素子において該薄膜発光層が、母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素の化合物と HgS 、 CaS 、 SrS 、 BaS の中から

選ばれる少なくとも一つ及びZnSとの複合体を母材とする薄膜層からなることを特徴とする新規薄膜EL素子及びその製造法を提供するものである。

従来、薄膜EL素子の薄膜発光層にはII-VI族化合物であるZnSにMn、Tb、Sa、あるいはCeなどの遷移金属あるいは希土類元素の化合物をドーブした薄膜層を用いた素子が研究の対象とされてきた。ZnSは他のII-VI族化合物であるCaSなどにくらべて、吸湿性が少なく分解しにくいなど化学的に安定であり、十分大きなバンドギャップを有するので薄膜発光層の母材として適している。すなわちZnSに色々なドーバントをドーブすれば多様な色を発光するような薄膜EL素子を作製することができる。例えば HoF_3 、 ErF_3 、 SaF_3 、 TbF_3 、 NdF_3 あるいは TaF_3 等をドーブして調製した薄膜EL素子は赤、青、緑などの種々の色で発光するが、青色はいま一步発光輝度が弱く、改善が要求されており、特にカラーパネルに応用するために光の三原色である赤、青、緑の色を発光する薄膜EL素子の高輝度、長寿命化が望まれ

ている。この目的を達成するためにはドーパントの改質のみならず、その母材をも改善する必要がある。SrS は ZnS に比べて化学的安定性という点において劣るが、これに CeP_3 をドーブして調製した薄膜 E L 素子は青色に発光し、しかも TaP_3 をドーブした ZnS の発光層を具備する薄膜 E L 素子による青色発光輝度に比べて、より高輝度である。しかしながら薄膜 E L 素子の長寿命化という観点からは母材自体が化学的に安定であることが望ましい。そこで本発明では発光の輝度が高く、耐湿性、耐候性に優れた薄膜 E L 素子の作成を目的として薄膜発光層に用いる母材を改善するために、SrS のように青色発光に適した性質と ZnS のように化学的に安定であるという性質との両者の特性を合せ持った母材を見出すために HgS 、 CaS 、 SrS 、 BaS の中から選ばれる少なくとも一つと ZnS との複合化を試みた。

本発明の薄膜 E L 素子における薄膜発光層はドーパントと HgS 、 CaS 、 SrS 、 BaS の中から選ばれる少なくとも一つ及び ZnS との混合体をそのまま蒸着

物をドーブすることができるので、ドーパントを変えることによって多様な色を発光する薄膜 E L 素子を作成でき、特に CeP_3 をドーブした SrS と ZnS との複合体からなる薄膜発光層を用いれば、青色に近い色を高輝度発光する薄膜 E L 素子を作成することができる。

以下実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

実施例 1

最初に薄膜発光層を調製するためのスパッタリング用ターゲットを調製した。SrS 粉末（純度 99.9%）と ZnS（純度 99.9%）および CeP_3 （純度 99.99%）とを 30 分間混合し、混合粉体を得た。これをホットプレス法によりスパッタリング用ターゲットとした。係る発光層用ターゲット及び Al_2O_3 の誘電体層用ターゲットを用い、 Ar 雰囲気中でスパッタリング法により透明電極上に二重絶縁構造の薄膜層を形成し、薄膜 E L 素子を作成した。

本実施例における薄膜 E L 素子の構成を第 1 図

法やその他の適当な方法によって調製してもよい。あるいはドーパントと HgS 、 CaS 、 SrS 、 BaS の中から選ばれる少なくとも一つ及び ZnS を混合せずに多元蒸着法等の方法によって薄膜発光層を調製することもできる。薄膜 E L 素子作成の作業性を考慮するならば、ドーパントを含む HgS 、 CaS 、 SrS 、 BaS の中から選ばれる少なくとも一つと ZnS との混合焼結体をターゲットとして用いたスパッタリング法あるいは蒸着法などの方法が好ましく用いられる。又上記ドーパントには適当な遷移金属あるいは希土類元素の化合物を用いることができる。

このようにして形成される複合体は通常全体が一つの相となる固溶体であるが、一種以上の結晶型の異なる相が混在して、薄膜層を構成する場合もある。

〔発明の効果〕

本発明によれば耐湿性、耐候性等の耐久性に優れた薄膜発光層を具備する薄膜 E L 素子を作成することができる。さらには薄膜発光層の新規母材として種々の遷移金属あるいは希土類元素の化合

を示す。ガラス基板 1 上に透明電極 2 を帯状に多数平行配列し、その上に Al_2O_3 からなる第 1 の誘電体層 3 を 2000~3000 Å 程度形成し、発光層 4 として SrS と ZnS との複合膜中に CeP_3 が添加された層を 8000~10000 Å 程度積層し、さらに Al_2O_3 からなる第 2 の誘電体層 5 を 2000~3000 Å 程度重畳し Al の背面電極 6 を蒸着するとともに透明電極 2 と直交する方向へ帯状に成型配列する事により構成されている。

上記のように構成した薄膜 E L 素子を Ar 雰囲気中 500℃ で 1 時間熱処理した後、この E L 素子の発光特性を周波数 5kHz の交流正弦電圧を印加して調べた。発光輝度の印加電圧 (V_{rms}) に対する依存性を第 2 図に示す。第 2 図 (A) の曲線は E L 素子に交流正弦電圧を印加した直後の輝度-電圧特性曲線である。しきい電圧の値は 152V であり、 $V_{\text{rms}} = 182\text{V}$ における発光輝度は 160 cd/m^2 であった。この E L 素子に $V_{\text{rms}} = 182\text{V}$ である交流電圧を 10 時間印加し、エイジングした後の輝度-電圧特性曲線が第 2 図 (B) である。エイジ

ングによってしきい電圧及び発光輝度が多少変化しているものの、図から明らかなように特性曲線はエイジング前と同様に明瞭な発光特性を示している。

このEL素子による発光色の発光スペクトルを第3図に示す。又、この発光スペクトルに基づく発光色の色度座標を第4図に示す。図から明らかな如く、このEL素子の発光色は青緑色であり、 CeF_3 を発光中心とするSrS薄膜発光層による発光色とほぼ一致する。

次に該薄膜EL素子における薄膜発光層の結晶構造をX線回折法によって調べた。X線回折パターンを第5図(A)に示す。比較のために青緑色に発光する CeF_3 をドープしたSrS薄膜発光層のX線回折パターンを第5図(B)に示した。後者の薄膜EL素子は前者と同様にして作製したものである。蒸着法により基板上に調製したSrS薄膜の結晶構造が食塩型結晶であることは周知である。本発明において比較のためにスパッタリング法によって調製したSrS薄膜のX線回折パターン

(第5図(B))は蒸着法によって調製したSrS薄膜のX線回折パターンとほぼ一致しており、その結晶型は食塩型構造であると認められる。さらに、本発明の CeF_3 をドープしたSrSとZnSとからなる複合薄膜発光層のX線回折パターンにはZnS薄膜に特有のウルツ鉱型若しくは閃亜鉛鉱型構造の結晶に基づくピークは認められず、このX線回折パターンは第5図(B)に示したSrS薄膜のそれとほぼ一致している。さらに、この複合薄膜の組成をX線マイクロアナライザ(EPMA)によって調べた結果、複合薄膜を構成する原子Sr、Zn及びSの原子%はそれぞれSr:Zn:S = 40:3:57であった。これらの結果から本発明における複合薄膜はその結晶型がSrS薄膜と同じように食塩型構造であり、SrS結晶格子中のSrがZnによって一部分置換された構造を有すると考えられる。

実施例2

CeF_3 をドープしたCaSとZnSとからなる複合薄膜を発光層とする薄膜EL素子を実施例1に示した方法に従って調製した。この薄膜EL素子もま

た実施例1に示した CeF_3 をドープしたSrSとZnSとからなる複合薄膜を発光層とする薄膜EL素子と同様に緑色に高輝度発光した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明における薄膜EL素子の基本的構造を示す構成図である。

第2図は本発明における CeF_3 をドープしたSrSとZnSとの複合膜を発光層とする薄膜EL素子の発光特性を示す。

第3図は上記薄膜EL素子による発光スペクトルを示す。

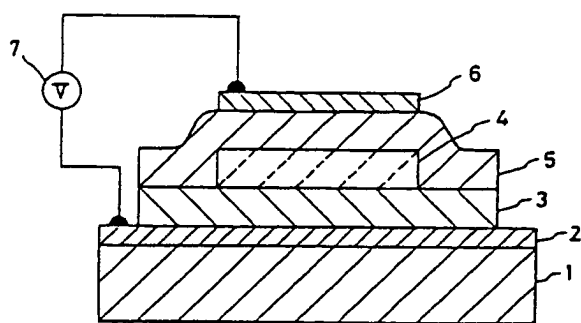
第4図は第3図の発光スペクトルに基づく色度座標を示す。

第5図(A)は本発明における CeF_3 をドープしたSrSとZnSとの複合膜からなる薄膜発光層のX線回折パターンであり、(B)は CeF_3 をドープしたSrSからなる薄膜発光層のX線回折パターンである。

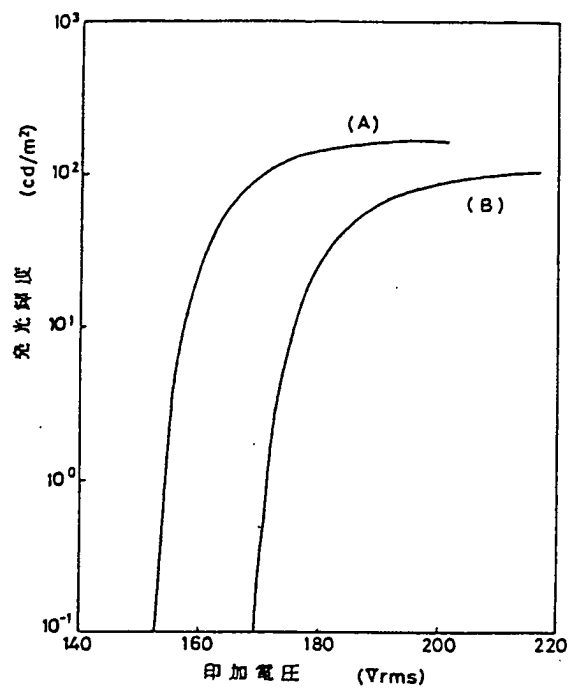
1…ガラス基盤、2…透明電極、3…第1の誘電体層、4…発光層、5…第2の誘電体層、6…背面電極、7…電源。

特許出願人 東洋習達工業株式会社

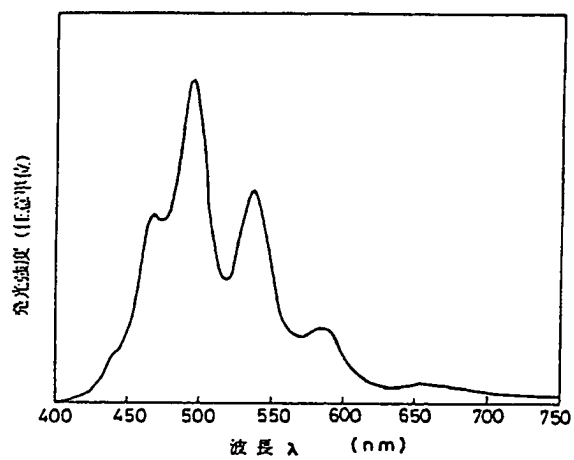
第 1 図



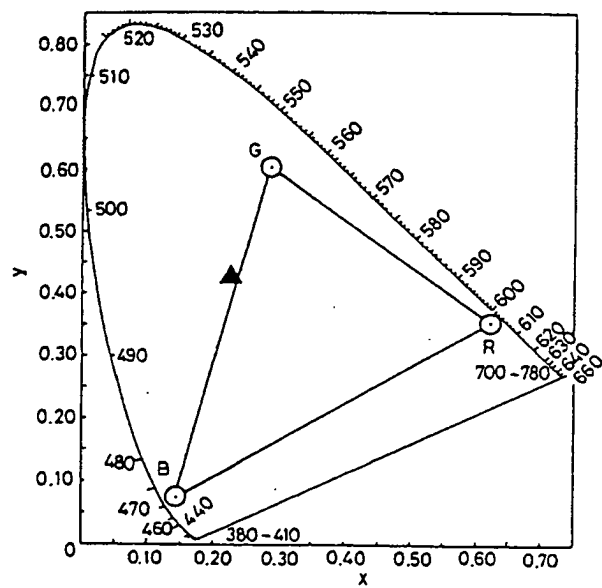
第 2 図



第 3 図



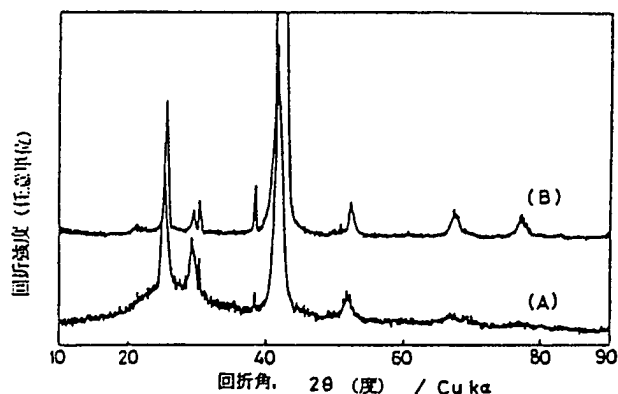
第 4 図



昭和61年11月 7日

特許庁長官 黒田 明 雄 殿

第5図



1 事件の表示

昭和61年特許願第141473号

2 発明の名称

薄膜発光層材料

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所〒748 山口県新南陽市大字富田4560番地

名称 (330) 東洋曹達工業株式会社

代表者 山口 敏 明

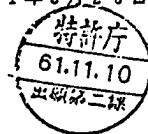
(連絡先) 〒107 東京都港区赤坂1丁目7番7号(東曹ビル)

東洋曹達工業株式会社 特許情報部

電話番号(505)4471

4 補正命令の日付

昭和61年8月6日 (発送日 昭和61年8月26日)



5 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

6 補正の内容

(1) 明細書第13頁第14~18行を次のとおり訂正する。

「第5図は薄膜発光層のX線回折パターンを示すものであり、

第5図中(A)は本発明における CeF_3 をドーブした
SrSとZnSとの複合膜からなる薄膜発光層のX線回折
パターンであり、(B)は CeF_3 をドーブしたSrSか
らなる薄膜発光層のX線回折パターンである。」

以 上

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number:

0 249 942
A2

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 87108638.5

(51) Int. Cl.4: H05B 33/14

(22) Date of filing: 16.06.87

(30) Priority: 19.06.86 JP 141473/86

(43) Date of publication of application:
23.12.87 Bulletin 87/52(64) Designated Contracting States:
DE FR GB

(71) Applicant: TOYO SODA MANUFACTURING
CO., LTD.
No. 4560, Ooaza Tonda Shinnanyo-shi
Yamaguchi-ken(JP)

(72) Inventor: Takahashi, Koyata
7-37-17, Sagamiono
Sagamihara-shi Kanagawa(JP)
Inventor: Ohnuki, Yukio
3-18-6, Nakamachi
Machida-shi Tokyo(JP)
Inventor: Kondoh, Akio
1775, Okada
Atsugi-shi Kanagawa(JP)

(74) Representative: Vossius & Partner
Siebertstrasse 4 P.O. Box 86 07 67
D-8000 München 86(DE)

(54) Thin film electroluminescent layer material.

(57) Disclosed is a thin film electroluminescent layer of a thin film electroluminescent device comprising, as a light-emitting medium, a body of a mixture of ZnS and at least one sulfide selected from MgS, CaS, SrS and BaS. The ZnS and the selected sulfide are doped with a transition metal or rare earth element which is optically active in the matrix. This EL device has good moisture resistance and weatherability and is capable of emitting a color with a high brightness.

EP 0 249 942 A2

THIN FILM ELECTROLUMINESCENT LAYER MATERIAL

The present invention relates to a thin film electroluminescent layer of a thin film electroluminescent (EL) display device which shows electroluminescence (EL) under the application of an AC voltage. More particularly, it relates to an improved thin film electroluminescent layer of a thin film EL device which comprises a transparent electrode, a dielectric layer or layers, an electroluminescent layer or layers and a back face electrode. The improved thin film electroluminescent layer comprises as a light-emitting medium a body of a mixture of ZnS and at least one sulfide selected from MgS, CaS, SrS and BaS, doped with a transition metal or rare earth element which is optically active in the light-emitting medium. Moreover, the present invention relates to a process for the preparation of a thin film electroluminescent layer of a thin film EL device, which comprises forming a thin film electroluminescent layer from a compound of a transition metal or rare earth element which is optically active in a light-emitting medium, ZnS and at least one sulfide selected from MgS, CaS, SrS and BaS by the vacuum deposition or sputtering method.

In the field of thin film EL devices driven by an AC voltage, to improve the insulation voltage resistance, luminescence efficiency, and operation stability, an EL device having a double dielectric layer structure has been developed in which an electroluminescent layer of ZnS or ZnSe doped with Mn is inserted between films of a dielectric material such as Al_2O_3 , Y_2O_3 or TiO_2 , and the luminescent characteristics of this EL device have been investigated. Research has been carried out into, especially, an electroluminescent layer of ZnS doped with Mn. Recently, an electroluminescent layer comprising CaS or SrS instead of ZnS as the light-emitting medium has attracted attention as a means of realizing a multi-color EL panel. For example, an electroluminescent layer comprising CaS doped with Eu emits a red luminescence, and an electroluminescent layer comprising SrS doped with Ce emits a greenish blue luminescence. However, these devices have problems in that the hygroscopicity of the light-emitting medium is higher than that of ZnS and the light-emitting medium is readily hydrolyzed. These properties increase the defect density of the electroluminescent layer composed of this light-emitting medium, with the result that the luminance or durability of the device is degraded. Furthermore, Ce, which is a dopant for a green or blue luminescence, is more easily doped in CaS or SrS than in ZnS, and in the case of CaS or SrS, an electroluminescent layer emitting a luminescence at a high brightness is provided. In

contrast, ZnS is stable as the light-emitting medium but has a problem in that certain dopants such as Ce are little doped in this light-emitting medium. Accordingly, it is desired to develop a light-emitting medium capable of overcoming the problems of these known light-emitting mediums, namely a light-emitting medium easily doped with a dopant and having an excellent moisture resistance and excellent weatherability.

The crystal form of a IIa-VIb group compound such as CaS or SrS is of the sodium chloride type and the crystal form of a IIb-VIb group compound is of the wurtzite or zinc blend type. It is known that different compounds of the same crystal form relatively easily form a solid solution. However, there have been few reports on the crystallinity or crystal structure of a film formed on a substrate by using a sintered mixture of compounds differing in crystal form, for example, by the vacuum deposition or sputtering method.

The IIa-VIb group compounds and IIb-VIb group compounds have quite different crystal forms, but when a mixture of ZnS and SrS containing a dopant is used as the film-forming material and a thin film electroluminescent layer is prepared by the vacuum deposition or sputtering method, the light-emitting medium of the resulting thin film electroluminescent layer can exhibit the light-emitting medium characteristics of both SrS and ZnS. Accordingly, we prepared a thin film EL device having a double dielectric layer structure by using a compound of a transition metal or rare earth element which is optically active in a light-emitting medium, ZnS and at least one sulfide selected from MgS, CaS, SrS and BaS as the vacuum deposition or sputtering material, and examined the electroluminescence characteristics of the thin film EL device. As the result, it has been found that the device has good EL characteristics.

It is a primary object of the present invention to provide a thin film electroluminescent layer of a thin film EL device which has good moisture resistance and weatherability and is capable of emitting a color with a high brightness.

In accordance with the present invention, there is provided a thin film electroluminescent layer of a thin film EL device comprising, as light-emitting medium, a body of a mixture of ZnS and at least one sulfide selected from MgS, CaS, SrS and BaS. The ZnS and the selected sulfide are doped with a transition metal or rare earth element which is optically active in the matrix.

This thin film electroluminescent layer of a thin film EL device is prepared by a process which comprises the step of forming a thin film electroluminescent layer from a compound of a transition metal or rare earth element which is optically active in a light-emitting medium, ZnS and at least one member selected from MgS, CaS, SrS and BaS by the vacuum deposition or sputtering method.

Figure 1 is a structural diagram illustrating the basic structures of a thin film EL device;

Fig. 2 illustrates the electroluminescence characteristics of a thin film EL device wherein the electroluminescent layer is the film of a mixture of ZnS and SrS doped with CeF_3 according to the present invention;

Fig. 3 illustrates the electroluminescence spectrum of the above-mentioned thin film EL device;

Fig. 4 is a chromaticity diagram based on the electroluminescence spectrum shown in Fig. 3; and,

Fig. 5 shows an X-ray diffraction pattern of a thin film electroluminescent layer, in which (A) shows an X-ray diffraction pattern of a thin film electroluminescent layer composed of a film of a mixture of ZnS and SrS doped with CeF_3 according to the present invention and (B) shows an X-ray diffraction pattern of a thin film electroluminescent layer composed of SrS doped with CeF_3 .

A thin film electroluminescent layer of a thin film EL device comprising ZnS, which is a II-VI group compound, doped with a compound of a transition metal or rare earth element such as Mn, Tb, Sm or Ce, have been studied. Compared with other II-VI group compounds, such as CaS, ZnS has a low hygroscopicity, is difficult to decompose, and is chemically stable, and ZnS has a sufficiently large band gap. Accordingly, ZnS is suitable as the light-emitting medium of the electroluminescent layer. Namely, if electroluminescent layers are composed of ZnS doped with various dopants, thin film EL devices emitting various colors can be prepared. For example, thin film electroluminescent layers formed by doping with HoF_3 , ErF_3 , SmF_3 , TbF_3 , NdF_3 , TmF_3 or the like emit colors such as red, blue, or green, but the blue color does not have sufficient luminance, and thus improvement is desired. Especially, in thin film EL devices emitting the three primary colors, that is, red, blue, and green, an increase of brightness and a prolongation of life are desired. In order to attain this object, it is necessary to not only modify the dopant but also improve the light-emitting medium. SrS has an inferior chemical stability to ZnS, but a thin film EL device prepared by doping SrS with CeF_3 emits a blue color and a brightness of this blue color is higher than the brightness of the blue luminescence of the thin film EL device having an elec-

toluminescent layer of ZnS doped with TmF_3 . However, in order to prolong the life of the thin film EL device, preferably the light-emitting medium per se is chemically stable. Accordingly, with a view to improving the light-emitting medium used for the filmy electroluminescent layer for preparing a thin film EL device having a high luminance and an excellent moisture resistance and weatherability, we tried to combine ZnS with at least one sulfide selected from MgS, CaS, SrS and BaS, to provide a matrix having both the properties of SrS or the like suitable for the blue luminescence and the good chemical stability of ZnS.

In the electroluminescent body, the ratio of ZnS to the sulfide selected from MgS, CaS, SrS and BaS is preferably 0.5/99.5 to 99.5/0.5 by mole, and more preferably 90/10 to 95/5 by mole.

As the transition metal or rare earth element which is optically active in the light-emitting medium and contained as a dopant in the composite body of the electroluminescent layer of the present invention, there can be mentioned, for example, cerium, holmium, erbium, samarium, terbium, neodymium, thulium and manganese. The amount of the transition metal or rare earth element is CeF_3 , HoF_3 , ErF_3 , SmF_3 , TbF_3 , NdF_3 , TmF_3 , and MnF_3 .

The electroluminescent layer of the thin film EL device the present invention can be prepared by subjecting a mixture of a dopant, ZnS and at least one sulfide selected from MgS, CaS, SrS, and BaS directly to vacuum deposition or other appropriate operation. Alternatively, the electroluminescent layer can be prepared by subjecting a dopant, ZnS, and at least one sulfide selected from MgS, CaS, SrS, and BaS, independently without mixing, to the multiple vacuum deposition or a similar operation. In view of the adaptability to the operation of forming the thin film EL device, preferably a sputtering or vacuum deposition method using as the target a sintered mixture of ZnS and at least one sulfide selected from MgS, CaS, SrS and BaS, which contains a dopant, is adopted. A suitable compound of a transition metal or rare earth element can be used as the dopant.

The so-formed body is ordinarily a solid solution consisting of one phase, but sometimes the thin film luminescent layer is composed of two or more phases differing in crystal form.

According to the present invention, there can be provided a thin film EL device having a thin film electroluminescent layer having good durability characteristics such as moisture resistance and weatherability. Moreover, thin film EL devices emitting various colors with a high brightness can be prepared by using various dopants. For example, if a thin film electroluminescent layer composed of a

body of a mixture of ZnS and SrS, doped with CeF_3 , is used, a thin film EL element emitting color close to blue, with a high brightness, can be prepared.

The present invention will now be described in detail with reference to the following examples, that by no means limit the scope of the invention.

Example 1

At first, a sputtering target for preparing an electroluminescent layer was prepared. SrS powder having a purity of 99.9%, ZnS having a purity of 99.9%, and CeF_3 having a purity of 99.99% were mixed for 30 minutes to obtain a powdery mixture. The powdery mixture was formed into a sputtering target by the hot press method. By using this target for an electroluminescent layer and a target of Al_2O_3 for a dielectric layer, a film layer having a double insulation structure was formed on a transparent electrode in an Ar atmosphere by the sputtering method to prepare a thin film EL device.

The EL device prepared in this example is shown in Fig. 1. Namely, this EL device was constructed by forming many band-like transparent electrodes 2 in parallel on a glass substrate 1, forming a first dielectric layer 3 of Al_2O_3 to a thickness of 2000 to 3000 Å on the transparent electrode 2, laminating an electroluminescent layer 4, composed of a CeF_3 -incorporated film of a mixture of SrS and ZnS, to a thickness of 8000 to 10000 Å on the layer 3, forming a second dielectric layer 5 of Al_2O_3 to a thickness of 2000 to 3000 Å, and vacuum-depositing a back face electrode 6 of Al in the form of bands extending orthogonal to the transparent electrodes 2.

The so-constructed thin film EL device was heat-treated at 500°C in an Ar atmosphere for 1 hour, and the electroluminescence characteristics of the EL device were examined by applying sinusoidal voltage at 5 kHz. The dependence of the luminance on the applied voltage (V_{rms}) is shown in Fig. 2. Curve (A) in Fig. 2 is a luminance-voltage curve just after application of the sinusoidal voltage to the EL device. The threshold voltage was 152 V and the luminance at $V_{\text{rms}} = 182$ V was 160 cd/m^2 . Curve (B) is a brightness-voltage characteristic curve obtained after application of sinusoidal voltage at $V_{\text{rms}} = 182$ V to the EL device for 10 hours. Although the threshold voltage and the luminance are changed by aging, as is apparent from Fig. 2, the characteristic curve shown a similar feature compared with that before aging.

The luminescence spectrum of the luminescent color of this EL device is shown in Fig. 3, and the chromaticity diagram based on this luminescence spectrum is shown in Fig. 4. As is apparent from

these Figs., the luminescence color of this EL device was a bluish green color and was in agreement with the luminescence colour of an SrS thin film electroluminescent layer having CeF_3 as the luminescence center.

The crystal structure of the electroluminescent layer of this thin film EL device was examined by X-ray diffractometry. The X-ray diffraction pattern is shown in Fig. 5-(A). For comparison, the X-ray diffraction pattern of the SrS electroluminescent layer doped with CeF_3 , which emits a bluish green luminescence, is shown in Fig. 5-(B). The latter EL device was prepared in the same manner as described above with respect to the former EL device. It is well-known that the SrS film prepared on a substrate by the vacuum deposition method is the sodium chloride type crystal. The X-ray diffraction pattern of the SrS film prepared for comparison with that of the ZnS film by the sputtering method in the present example Fig. 5(B) was substantially in agreement with the X-ray diffraction pattern of the SrS film prepared by the vacuum deposition, and it was confirmed that the crystal form of SrS film prepared by the sputtering was the same as SrS film prepared by the deposition. In the X-ray diffraction pattern of the electroluminescent layer of a mixture of ZnS and SrS doped with CeF_3 , a peak assigned to the wurtzite structure or zinc blend structure inherent to the ZnS film was not observed, and this X-ray diffraction pattern was substantially in agreement with the X-ray diffraction pattern of the SrS film shown in Fig. 5(B). The composition of this film layer of the present invention has the sodium chloride type crystal structure as the SrS film, and Sr element in the SrS crystal lattice is partially substituted by Zn.

Example 2

A thin film EL device comprising as the electroluminescent film a film of a mixture of ZnS and CaS, doped with CeF_3 , was prepared according to the process disclosed in Example 1. This EL device emitted a green luminescence with high brightness as the EL device comprising as the electroluminescent layer the film of a mixture of ZnS and SrS, doped with CeF_3 , shown in Example 1.

Claims

1. A thin film electroluminescent layer of a thin film electroluminescent device comprising, as a light-emitting medium, a body of a mixture of ZnS and at least one sulfide selected from the group consisting of MgS, CaS, SrS and BaS; said ZnS

and said selected sulfide being doped with a transition metal or rare earth element which is optically active in the light-emitting medium.

2. A thin film electroluminescent layer according to claim 1, wherein the ratio of the ZnS to the selected sulfide in the body is in the range of 0.5/99.5 to 99.5/0.5 by mole.

3. A thin film electroluminescent layer according to claim 1, wherein the amount of the transition metal or rare earth element doped in the body is in the range of 0.01% to 5.0% based on the weight of the body.

4. A process for the preparation of a thin film electroluminescent layer of a thin film electroluminescent device, which comprises forming a thin film electroluminescent layer from a compound of a transition metal or rare earth element which is optically active in a light-emitting medium, ZnS and at least one sulfide selected from the group consisting of MgS, CaS, SrS and BaS by the vacuum deposition or sputtering method.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

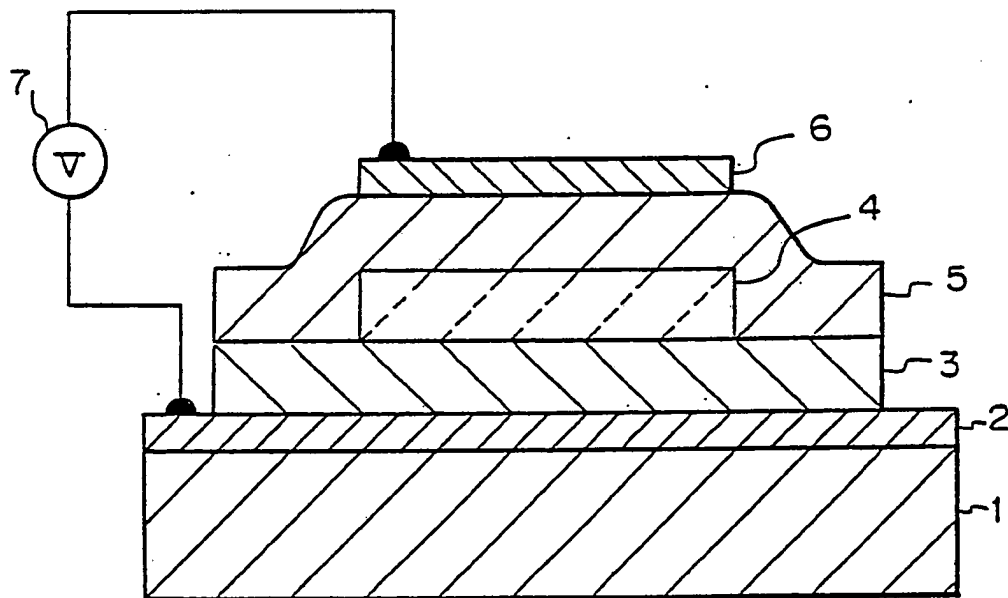
Fig. 1

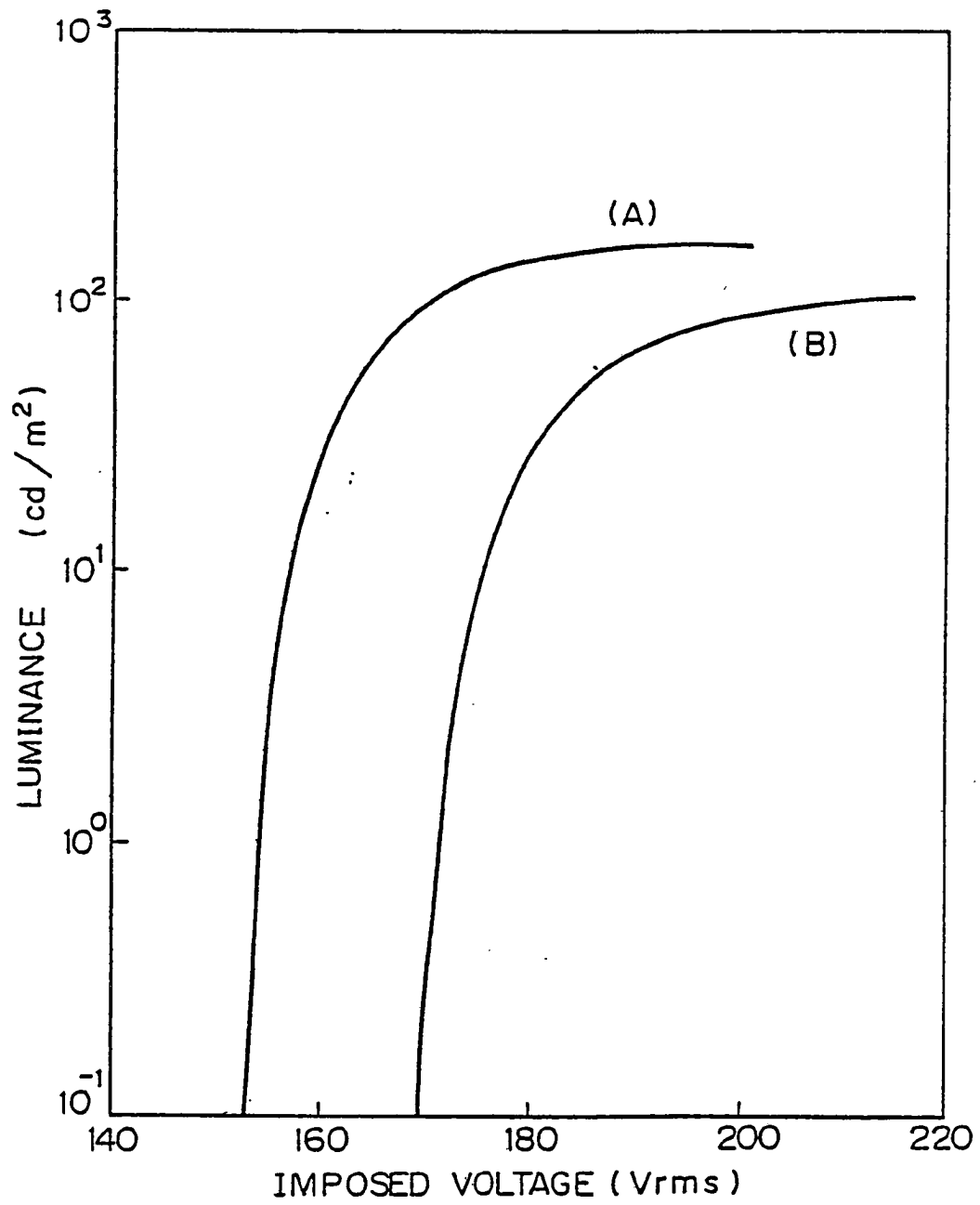
Fig. 2

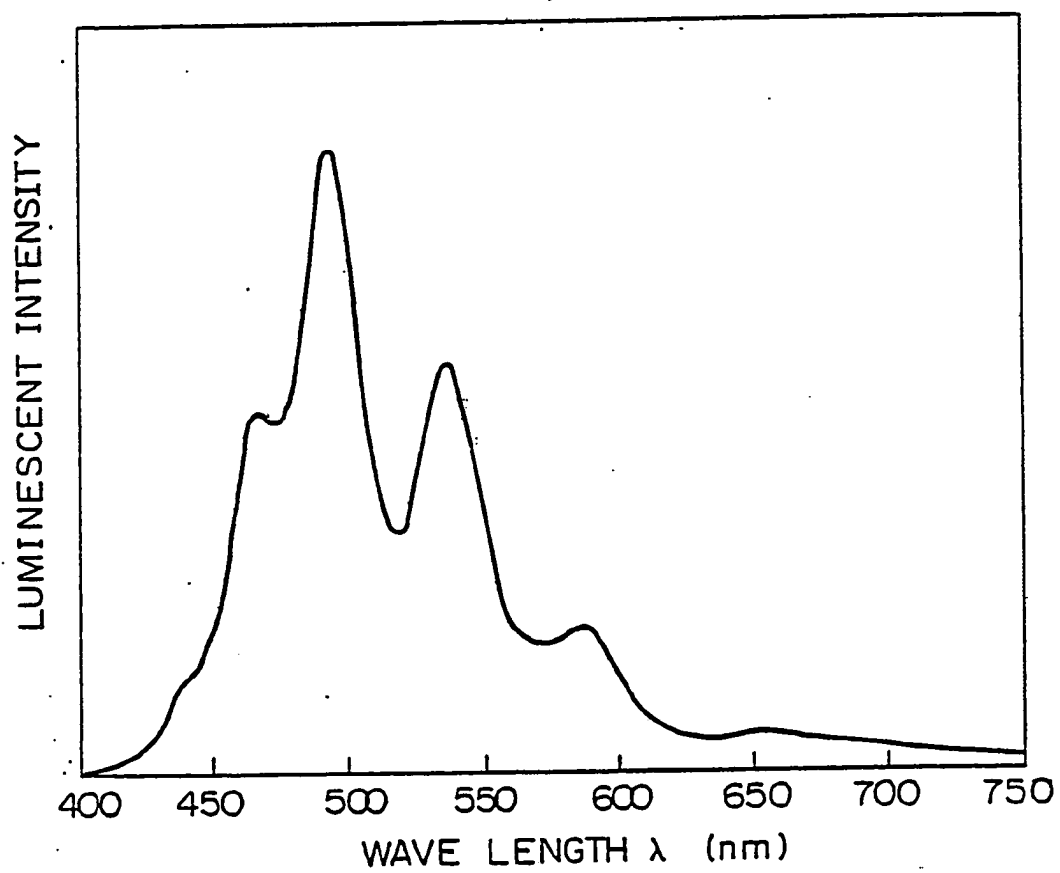
Fig. 3

Fig. 4

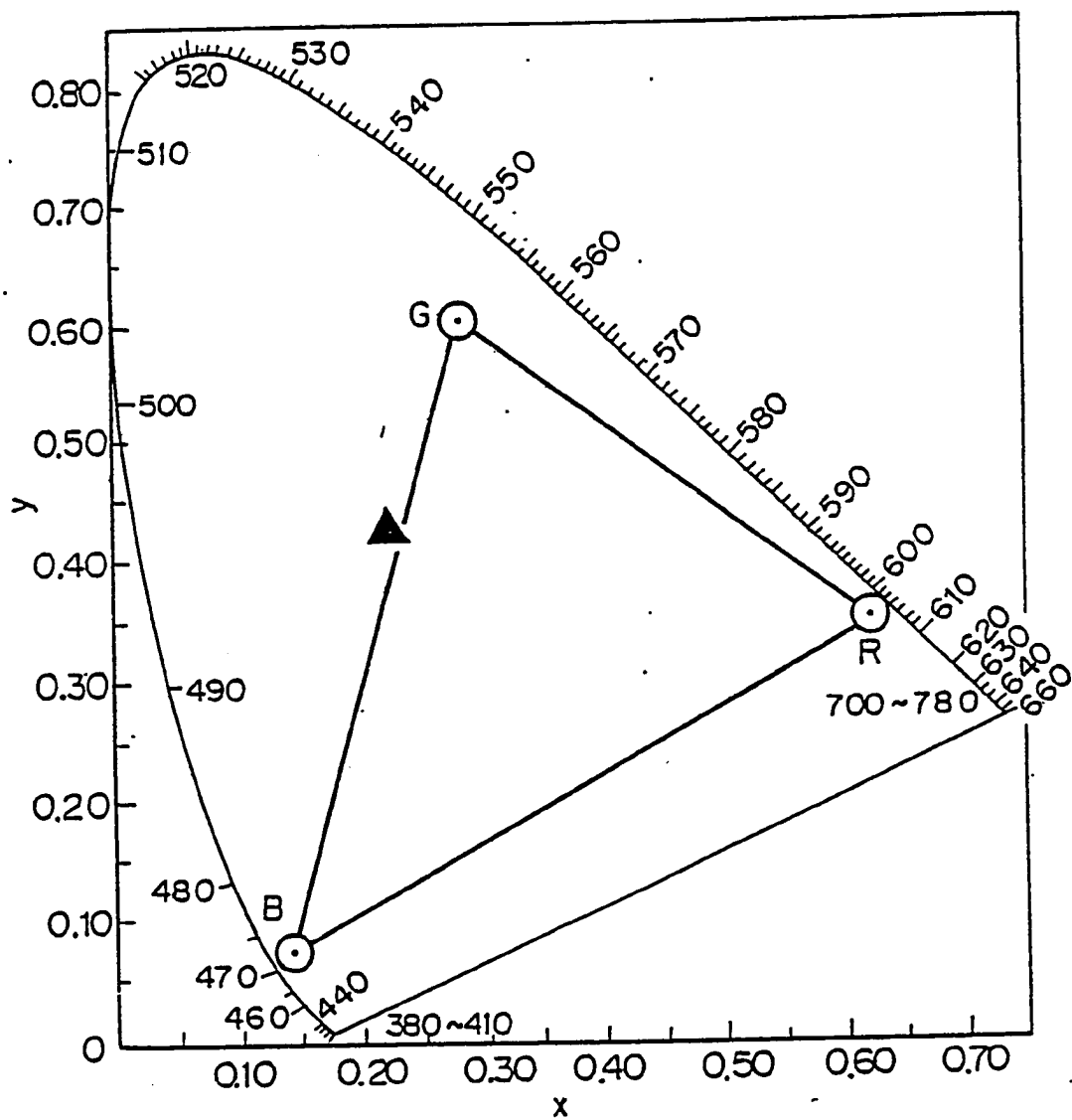


Fig. 5